

20 DIC. 1978

ES	(11) NUMERO	471526	(10) A 1
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION	6-7-78	



ESPAÑA

Case 5-11560/=

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
8426/77	7 Julio 1977	Suiza
929/78	27 Enero 1978	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C;C07D//A01N	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDO FENOXI- -FENILTIO-ALCANCARBOXILICO"

(71) SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)	
Dieter Dürr Otto Rohr	Georg Pissiotas Beat Böhner

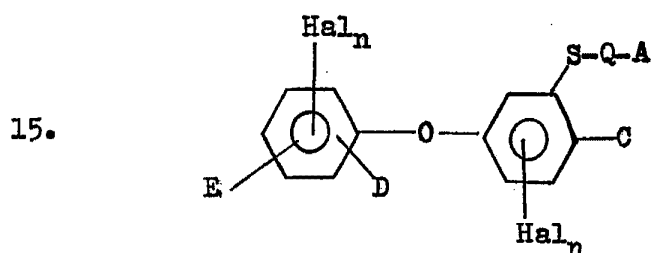
(73) TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevos derivados de ácido fenoxi-feniltio-alcancarboxílico que manifiestan acción herbicida y reguladora del crecimiento vegetal, al procedimiento para la síntesis de estos derivados, a agentes herbicidas y reguladores del crecimiento vegetal que contienen como materias activas estos derivados y al empleo de los nuevos derivados de ácido fenoxi-fenil-tio-alcancarboxílico, o de los agentes que los contienen, como herbicidas y/o reguladores del crecimiento vegetal.

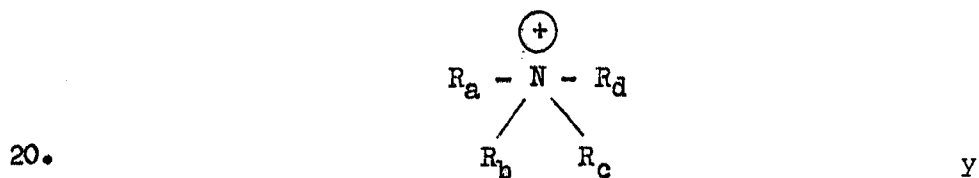
Los nuevos derivados de ácido fenoxi-feniltio-alcancarboxílico corresponden a la fórmula I



en la que

20. A significa el grupo ciano o un radical -COB,
 B significa un radical -O-N=CR₁R₂, -OR₃, -SR₄
 o -NR₅R₆,
 C significa hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo
 de C₁-C₄ o alcoxilo de C₁-C₄,
25. D significa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro
 o trifluorometilo,

- E significa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo de C₁-C₄, alcoxilo de C₁-C₄, metil-sulfonilo o dimetilsulfamoilo,
- Hal significa halógeno,
5. n significa el número 0, 1 ó 2,
- Q significa un puente alquilénico de C₁-C₄, ramificado o inramificado, que puede estar insustituído o bien está sustituido por halógeno, por alcoxilo de C₁-C₄, por alcoxi-carbonilo de C₁-C₄ o por ciano,
10. R₁ y R₂ significan cada uno alquilo de C₁-C₄ o bien uno de ellos es hidrógeno,
- R₃ y R₄ significan cada uno hidrógeno o el catión de una base $\frac{1}{m} M^{m\oplus}$ (donde
15. M es un catión alcalino, un catión alcalinotérreo, un catión de Fe, Cu, Zn, Mn o Ni o un radical de amonio



- m atiende, como número entero 1, 2 ó 3, la valencia del catión, mientras que R_a, R_b, R_c y R_d, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, bencilo o un radical alquílico de C₁-C₄, eventualmente sustituido por -OH, por -NH₂ o por alcoxilo de C₁-C₄,
- 25.

- R_3 y R_4 significan además
- 5. - un radical alquílico de C_1-C_{18} , que puede estar insustituído o bien está substituído por halógeno, por alcoxilo de C_1-C_4 , por alquiltio de C_1-C_4 , por cicloalquilo de C_3-C_8 , por nitro o por ciano,
 - un radical alquenílico de C_3-C_{18} , que puede estar insustituído o está substituído por halógeno,
 - 10. - un radical alquínfílico de C_3-C_{18} ,
 - un radical fenílico o bencílico, insubstituído o que puede estar substituído por halógeno, por alquilo de C_1-C_4 , por alcoxilo de C_1-C_4 , por alquiltio de C_1-C_4 o por un grupo de ciano, nitro o trifluorometilo,
 - 15. R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno, alquilo de C_1-C_6 (insubstituído o que puede estar substituído por alcoxilo de C_1-C_4 , por halógeno, por ciano, por hidroxilo o por alcoxilo de C_1-C_4) o bien
 - 20. R_5 y R_6 , junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5-6 eslabones, que puede contener todavía nitrógeno, oxígeno o azufre como segundo heteroátomo y que puede estar substituído por
 - 25. alquilo de C_1-C_4 o por fenilo.

Los radicales alquílicos de esta fórmula pueden estar ramificados o inramificados y contienen el número que se indica de átomos de carbono.

5. El puente alquilénico puede ser el puente metilénico, el puente 1- ó 2-etilénico, un puente propilénico lineal o ramificado como 1- ó 2-metiletil- o 1,1-dimetil-metileno o también un puente butilénico lineal o correspondientemente ramificado.

10. En concepto de heterociclos de 5-6 eslabones que los radicales R_5 y R_6 pueden formar junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos entran en cuenta el pirrol, la pirrolidina, la piridina y la piperidina; y en el caso de que esté todavía en el anillo un segundo heteroátomo, también los anillos pirazólico, piperacínicos, oxazólicos, tiazólicos, morfolínicos y tiomorfolínicos. Estos anillos pueden asimismo estar substituídos por alquilo de C_1-C_4 ; y el anillo piperacínico, también por fenilo.
- 15.

- Los compuestos de este invento son poco tóxicos para los animales de sangre caliente y su aplicación no plantea ningún problema. Constituyen compuestos estables y que resultan solubles en los disolventes orgánicos usuales, como alcoholes, éteres, cetonas, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, etc. Normalmente las cantidades de aplicación necesarias se hallan entre 0,1 y 5 kg por hectárea.
- 20.
- 25.

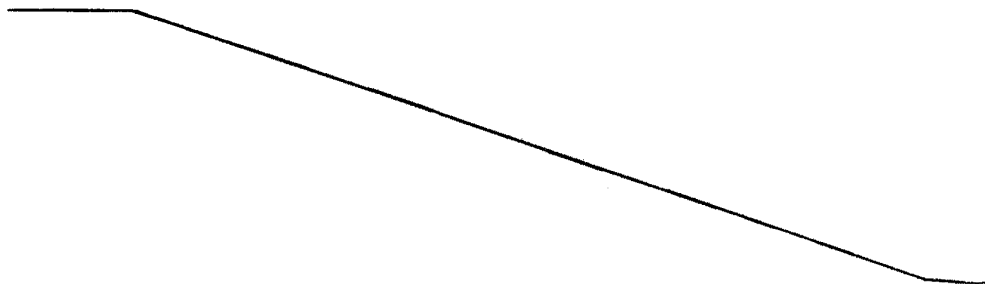
Las nuevas materias activas de la fórmula I conformes a este invento tienen acción herbicida en

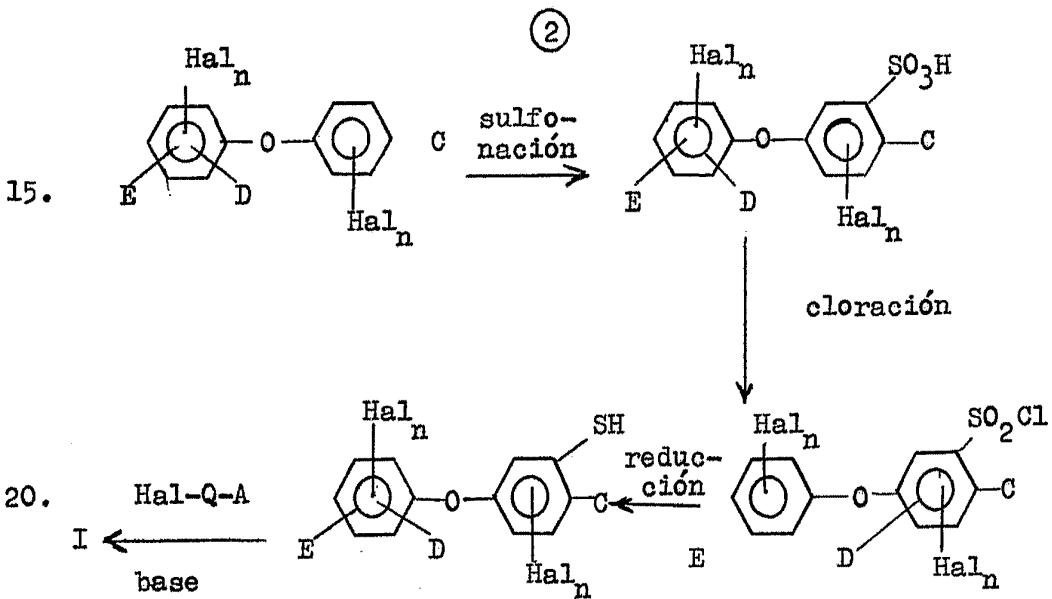
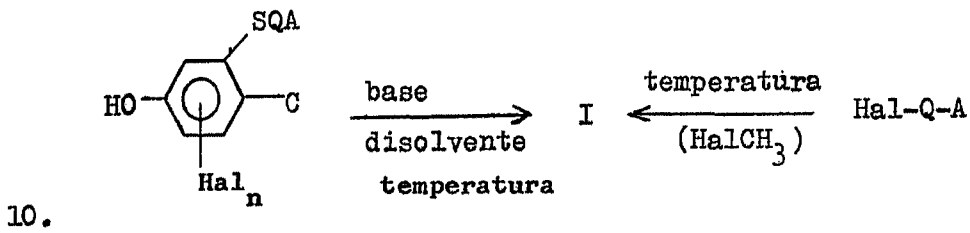
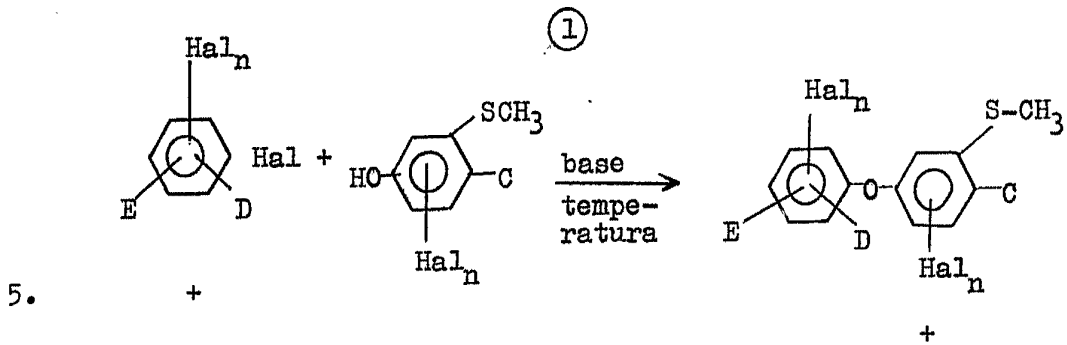
aplicación de preemergencia y postemergencia y pueden utilizarse como agentes contra las plantas adventicias en los cultivos de monocotiledóneas y dicotiledóneas.

5. Poseen además favorables efectos reguladores del desarrollo (inhibición del crecimiento). En particular, inhiben el crecimiento de las plantas dicotiledóneas. Ejemplos del empleo beneficioso de los compuestos de este invento son:

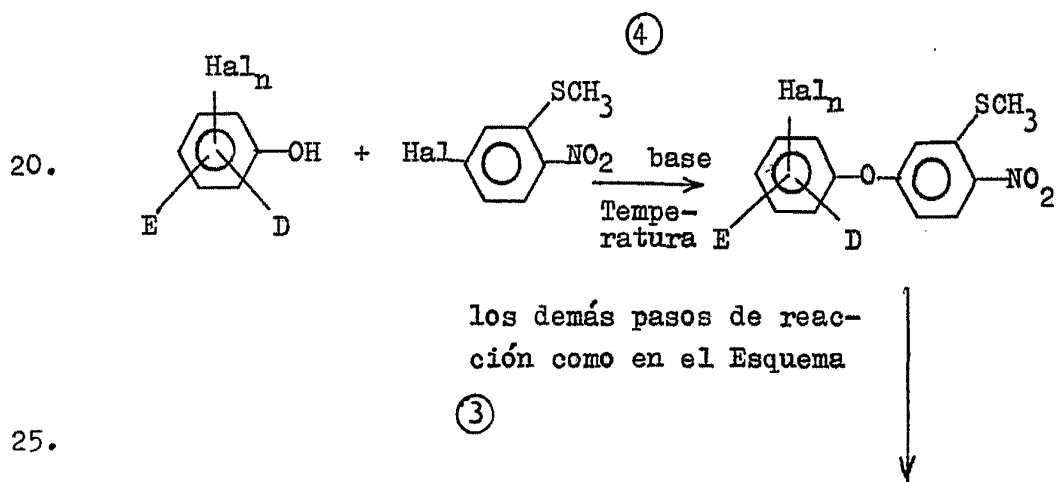
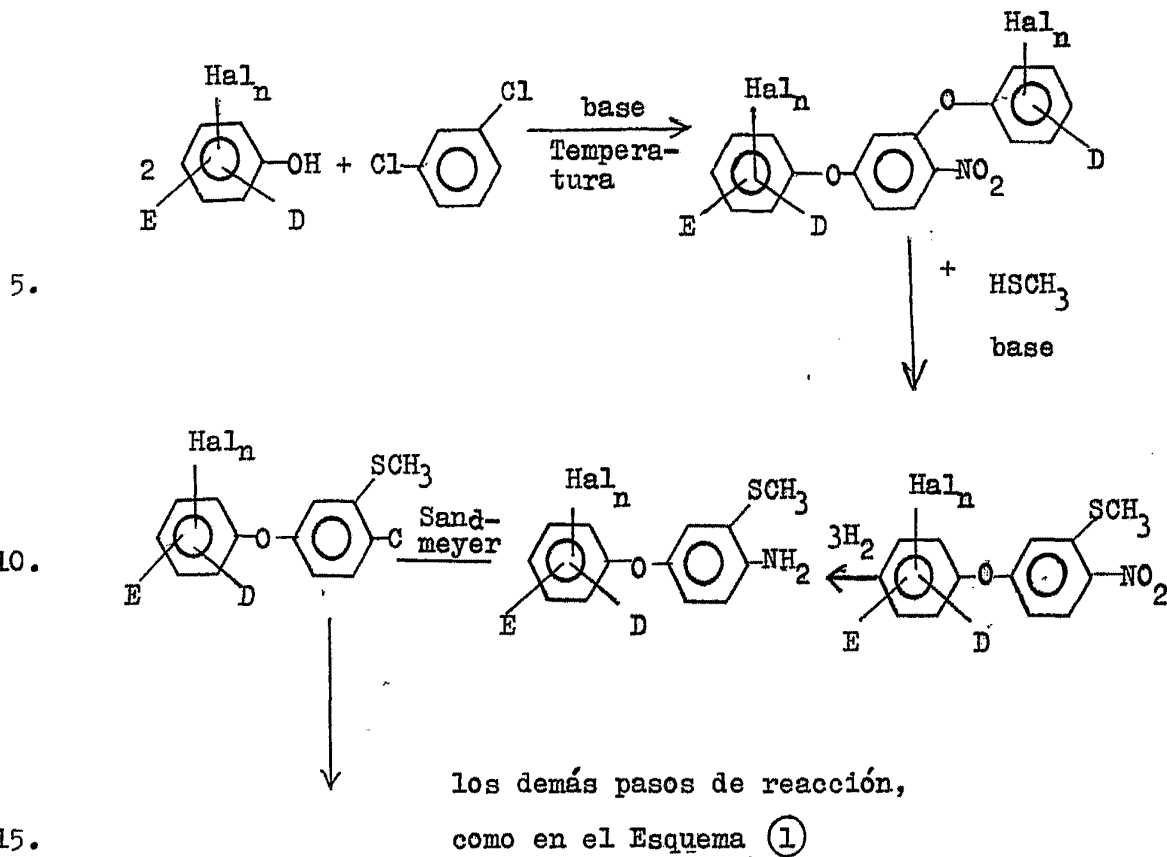
- 10. - la reducción del crecimiento vegetativo en la soja y leguminosas semejantes, lo que conduce a un incremento en la cosecha de estos cultivos;
- 15. - la inhibición del crecimiento indeseado de los pimpollos adventicios en el tabaco cuyo brote principal ha sido cortado, lo cual contribuye a la formación de hojas más grandes y más bellas;
- la inhibición del crecimiento de la hierba y de las plantas dicotiledóneas, como frutales, árboles de adorno, sotos y setos, para ahorrar trabajo de corte.

20. La síntesis de los nuevos compuestos de la fórmula I se realiza por métodos ya de sí conocidos y puede verse por el esquema formulístico que sigue:

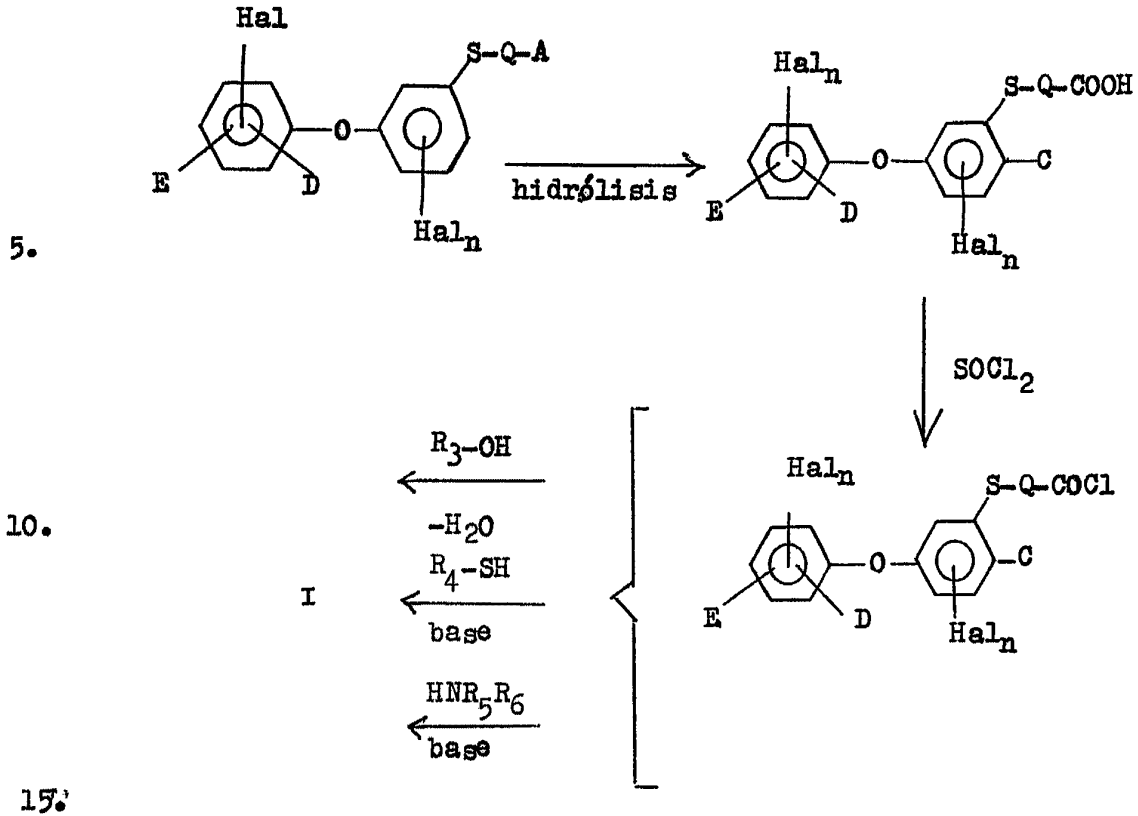




③



⑤



En estas fórmulas, A, C, D, E, Hal, n y Q tienen el mismo significado que se les ha asignado en la fórmula I.

20. Algunos de estos compuestos de partida y su síntesis son conocidos y están descritos, por ejemplo en las DOS 2.130.919 y 2.333.848.

25. En los últimos años ha aparecido una copiosa literatura de patentes acerca de éteres difenílicos de acción herbicida sustituidos diversamente. En ella se han dado a conocer también aisladamente derivados de ácido fenoxi-feniltio-alcancarboxílico sustituidos; véase la DOS 2.223.894.

Sin embargo, la actividad herbicida de los derivados conocidos de ácido fenoxi-fenil-tio-alcancarboxílico no es satisfactoria, sobre todo con cantidades de aplicación bajas.

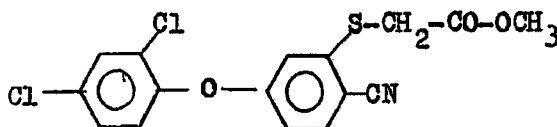
5. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los nuevos compuestos de la fórmula I poseen poderosas propiedades herbicidas y particularmente también actividad herbicida selectiva.

10. Los ejemplos que siguen ilustran con más detenimiento estos procedimientos de síntesis. Otras materias activas sintetizadas de manera correspondiente se reseñan en las tablas que se exponen después de ellos. Los datos de temperatura se refieren siempre a grados centígrados, y los datos porcentuales, al peso.

15. Ejemplo 1

Ester metílico de ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)-6-ciano-feniltio-acético

20.



25. a) Se calientan a 160° en 50 cc de sulfóxido de dimetilo 12 g de 4-cloro-2-metilmercapto-nitrobenzeno con 10 g de 2,4-diclorofenol y 2,5 g de hidróxido sódico. Al cabo de dos horas se vierte en hielo la preparación y se extrae con acetato de etilo. Se evapora

- la solución orgánica y se recrystaliza el residuo a partir de tolueno-hexano. Se obtienen 16 g de éter 2,4-dicloro-3'-metilmercapto-4'-nitrodifenílico, de punto de fusión 120-122°. La reducción catalítica en
5. dioxano con níquel de Raney da en rendimiento casi cuantitativo éter 2,4-dicloro-3'-metilmercapto-4'-amino-difenílico, de punto de fusión 40-43°.
- b) 65 g de este compuesto se mezclan con 300 cc de agua y 144 cc de ácido sulfúrico concentrado y
10. se enfría la mezcla hasta 0°. Por reacción con una solución al 5 % de nitrito sódico, a 0-5°, se prepara una solución de sal de diazonio, en la cual se instila al cabo de una hora a 0° una solución de 39,5 g de yoduro potásico en 370 cc de agua. Se forma un precipitado pegajoso, que al cabo de 2 horas es disuelto
15. por adición de cloruro de metileno. Se separa la fase orgánica y se la evapora. Se extrae el residuo varias veces con hexano caliente y los extractos hexánicos, reunidos, se concentran y se enfrían. Por cristalización
20. se obtienen 67 g de éter 2,4-dicloro-3'-metilmercapto-4-yodo-difenílico.
- c) 15 g de este compuesto se agitan bajo
25. nitrógeno y a 140° en 50 cc de N-metil-2-pirrolidona, con 3,5 g de cianuro de cobre I. Al cabo de tres horas se enfría y se remueve con 500 cc de agua y 20 cc de amoníaco concentrado. Se recoge el precipitado, se le seca y se le recrystaliza de tolueno-hexano. Se obtienen

10 g de éter 2,4-dicloro-3'-metilmercapto-4'-ciano-difenílico, de punto de fusión 84°.

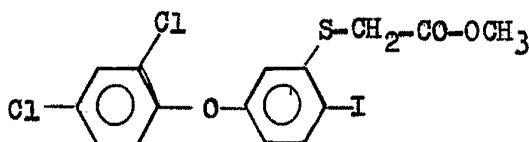
- d) 5 g de este compuesto se calientan en reflujo en 20 cc de éster metílico de ácido bromoacético. Al cabo de 8 horas se separa por destilación el éster metílico de ácido bromoacético y se purifica el residuo cromatográficamente. Se obtiene, junto a producto de partida inalterado, el compuesto del título, con punto de fusión de 95°.
- 5.

10.

Ejemplo 2

Ester metílico del ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)-6-yodo-feniltioacético

15.



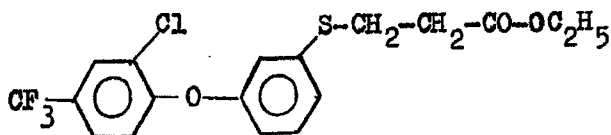
20.

Se calentaron en reflujo durante 10 horas 10 g de éter 2,4-dicloro-3'-metilmercapto-4'-yodo-difenílico con 20 cc de éster metílico de ácido bromoacético y se procedió a la purificación por vía cromatográfica en una columna de gel de sílice con ciclohexano como eluyente. Después de la evaporación del disolvente se obtuvieron 7 g de un aceite claro, con índice de refracción n_D^{24} 1,6528.

Ejemplo 3

Ester etílico del ácido β' -{3-(2'-cloro-4-trifluoro-
metilfenil)-feniltio}-propiónico

5.



10.

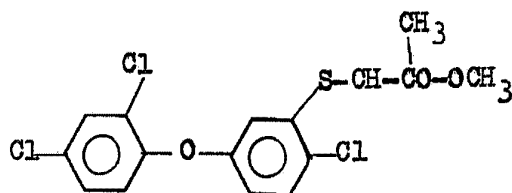
15.

20.

Se dejan reaccionar a 140° durante 4 horas 71 g de 3-metilmercaptofenol, 118,5 g de trifluoruro 3,4-diclorobenzoico y 22,5 g de hidróxido sódico en 400 cc de sulfóxido de dimetilo, se vierte luego en hielo, se toma en éter el aceite que se segrega y se le purifica por destilación. Se agitan a 170° durante 10 horas 32 g de este éter 4-trifluorometil-2-cloro-3'-metilmercapto-di-fenílico (punto de ebullición: 115-120° / 0,02 Torr), obtenido con buen rendimiento, con 90 g de éster etílico de ácido 3-bromopropiónico y un cristal de yoduro potásico y se procede a la elaboración final mediante una destilación. Se obtiene, junto a producto de partida inalterado, el compuesto del título. Punto de ebullición: 250° a 0,03 Torr en el tubo de bolas.

Ejemplo 4

Ester metílico de ácido α' -{3-(2',4'-diclorofenoxi)-
-6-cloro-feniltio}-propiónico



5. a) Se trata a 50-70° con 45 g de metilenmercap-
tano una solución de 400 g de 2,4-di-(2',4'-diclorofe-
noxi)-nitrobenceno, 64 g de hidróxido potásico al 85 %
y 700 cc de dioxano. Al cabo de una hora se excluye el
disolvente en vacío y se toma el residuo en tolueno. La
10. solución, liberada por lavado con lejía diluída de sosa
cáustica del 2,4-diclorofenol que se ha originado, se
instila en una mezcla hirviente de 500 g de polvo de
hierro, 500 g de alcohol y 50 cc de ácido clorhídrico
concentrado. Después de 15 horas de reflujo se enfría,
15. se alcaliniza con lejía al 30 % de sosa cáustica, se
separa por succión el cieno de hierro y se lava con
tolueno la torta del filtro de succión. La fase orgánica
del filtrado se concentra por evaporación y se destila.
Se obtienen 192,5 g del compuesto del Ejemplo 1, a), de
20. punto de ebullición 170° / 0,1.
- b) Se disuelven en 1,5 litros de ácido acético
glacial 180 g del compuesto del Ejemplo 3, a), y se trata
la solución con 153 cc de ácido clorhídrico. Mediante
instilación de una solución de 41,5 g de nitrito sódico
25. en 100 cc de agua a 5° se prepara una solución dioxánica,
que luego de destruir el exceso de nitrito con ácido
sulfamínico se instila a 75-90° en 2 litros de ácido

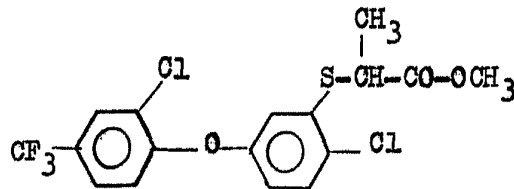
clorhídrico al 0,1 % y 118 g de cloruro de cobre (I). Al cabo de una hora se extrae con tolueno, se concentra la fase orgánica y se destila el residuo. Se obtienen 172 g de 3-(2',4'-diclorofenoxi)-6-clorometilmercaptobenceno, de punto de ebullición 158° / 0,05.

5. c) Se hierven en reflujo durante 16 horas 140 g del compuesto del Ejemplo 3, b), con 105 cc de éster metílico del ácido 2-bromopropiónico y un cristal de yoduro potásico. La destilación consecutiva da 150 g del compuesto del título. Punto de ebullición: 186° / 0,09.

Ejemplo 5

Ester metílico del ácido α -[3-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)-6-clorotio]-propiónico

15.



20. a) Con agitación enérgica, se añaden a 310 cc de agua y 385 cc de ácido clorhídrico concentrado 241 g de 2-cloro-5-metoxi-anilina, seguido por la adición de 750 g de hielo. Se enfría la mezcla hasta 10° y se agrega de una sola vez una solución de 111 g de nitrito sódico en 150 cc de agua, lo que hace que la temperatura suba

rápídamente hasta 10°. A los 30 minutos se elimina con ácido sulfamínico el exceso de nitrito y se filtra la solución.

5. A 55-60°, se añade esta solución diazoica a una solución de 300 cc de agua, 800 cc de tolueno, 225 g de metilxantogenato potásico, 85 g de carbonato sódico y 75 cc de lejía al 30 % de sosa cáustica. Terminado el desprendimiento de gas, muy vivo, se separa la fase toluénica, se lava ésta con agua y después de secar sobre sulfato sódico se instila a 70° en 100 cc de trietilamina. Se hierve en reflujo durante 2 horas, se enfría y se añaden 200 cc de lejía al 30 % de sosa cáustica. Se separa la fase orgánica y se destila. Se obtienen 160 g de 4-cloro-3-metilmercaptoanisol. Punto de ebullición: 138-145° / 11.
- 10.
- 15.

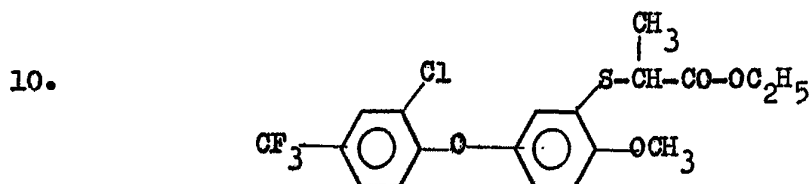
152,5 g de este compuesto se saponifican de manera análoga a la de J. Am. Chem. Soc. 79, 720, para obtener 110 g de 4-cloro-3-metilmercapto-fenol. Punto de ebullición: 117-121° / 0,03.

20. b) Se agitan a 142° durante 6 horas 50 g de 4-cloro-3-metilmercapto-fenol, 62 g de trifluoruro 3,4-diclorobenzoico y 12 g de hidróxido sódico en 150 cc de sulfóxido de dimetilo. Luego se vierte en hielo la mezcla reaccional, se extrae con tolueno y se destila la fase orgánica. Se obtienen 81 g de 3-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)-6-cloro-tioanisol, de punto de ebullición 158° / 0,4.
- 25.

5. c) 20 g de este compuesto del Ejemplo 4, b), se agitan a 190° durante 20 horas con 30 cc de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico y se procede luego a la destilación en el tubo de bolas. Se obtienen 21 g del compuesto del título. Punto de ebullición: 200°/0,13.

Ejemplo 6

Ester etílico del ácido α -{3-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)-6-metoxitio}-propiónico

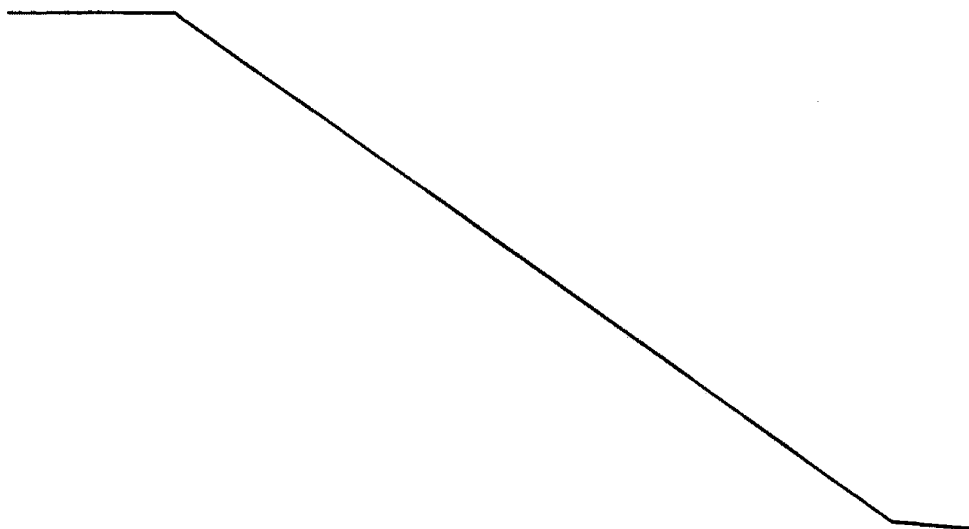


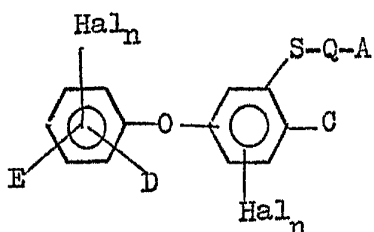
15. a) Se agitan a 140° durante 5 horas en 500 cc de sulfóxido de dimetilo 187 g de éter monometílico de hidroquinona, 324 g de trifluoruro 3,4-diclorobenzoico y 60 g de hidróxido sódico. Se añade la solución reaccional a hielo y se recoge por succión el éter 2-cloro-4-trifluorometil-4'-metoxi-difenílico formado. 315 g
20. de este compuesto (punto de fusión: 60-63°) se tratan a gotas, a 10°, en 1 litro de ácido acético glacial con 170 g de un ácido mixto a base de 67 g de ácido nítrico fumante y 103 g de ácido sulfúrico concentrado. Se deja proseguir la agitación por 3 horas todavía y luego se
25. recoge por succión el precipitado. Después de secar se obtienen 291 g de 4-(2'-cloro-4-trifluorometil-fenoxi)-2-nitro-anisol. Punto de fusión: 90-92°.

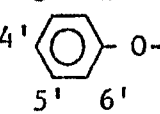
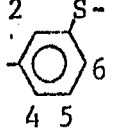
5. b) Se hidrogenan en dioxano, con níquel como catalizador, 318 g del compuesto del Ejemplo 5, a). Separando el catalizador y concentrando por evaporación la solución reaccional, se obtienen 300 g de 4-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)-2-amino-anisol. Punto de ebullición: 185° / 0,4 (tubo de bolas). Punto de fusión: 36-38°.

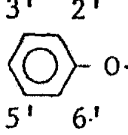
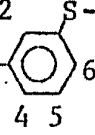







10. c) Se diazoan como en el Ejemplo 4, a), 97 g del compuesto del Ejemplo 5, b), en 100 cc de dimetilformamida, 100 cc de ácido clorhídrico concentrado y 100 cc de agua con nitrito sódico y se hace reaccionar con metilxantogenato potásico para obtener 4-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)-2-metilmercapto-anisol. Punto de ebullición: 150-155° / 0,01.

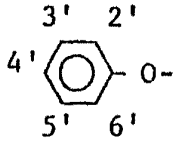
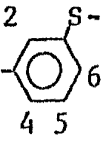
15. d) 8 g del compuesto del Ejemplo 5, c), hechos reaccionar con éster etílico de ácido 2-bromopropiónico de manera análoga a la del Ejemplo 3, c), dan el compuesto del título, de punto de ebullición 190° / 0,001 (tubo de bolas).

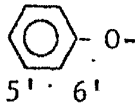
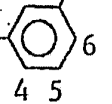

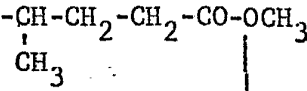
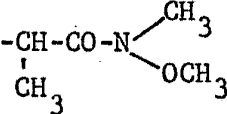
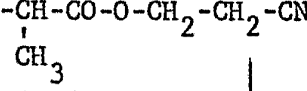
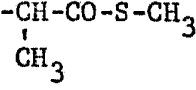
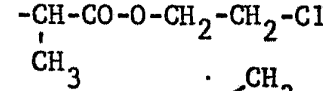
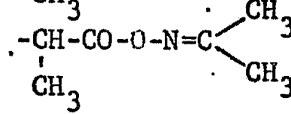
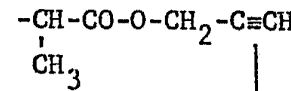






5.	№  D, E, Hal _n	 C, Hal _n	-Q-A	Constantes físicas (TB = destilación en el tubo de bolas)	
10.	1	2'Cl 4'CF ₃	6 Cl	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{-CH-COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	p.eb. 155°/ 0,001 TB
	2	2'CN 4'CF ₃	6 Cl	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-COOCH}_3 \end{matrix}$	p.eb. 195°/ 0,001 TB
	3	2'Cl 4'CF ₃	6 OCH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-COOC}_8\text{H}_{17} \end{matrix}$	
15.	4	2'Cl 4'Cl	-	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-COOCH}_3 \end{matrix}$	
	5	2'Cl 4'Cl	6 CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-COOCH}_3 \end{matrix}$	
	6	2'Cl 4'Cl	6 OCH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-COOCH}_3 \end{matrix}$	
20.	7	2'Cl 4'CF ₃	6 CH ₃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-COOCH}_3 \end{matrix}$	p.eb. 165°/ 0,001
	8	2'Cl 4'CF ₃	6 CN	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-COOCH}_3 \end{matrix}$	
25.	9	2'Cl 4'CF ₃	6 Br	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-CONH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3 \end{matrix}$	

Nº	 3' 2' 4' 6' 5' 1' D, E, Hal _n	 2 6 4 5 C, Hal _n	-Q-A	Constantes físicas	
5.	10	2'Cl 4'CF ₃	6 Cl	-CH ₂ -COOCH ₃	p.eb. 190°/ 0,05 TB
	11	2'NO ₂ 4'CF ₃	-	 -CH-COOCH ₃	p.eb. 185°/ 0,04 TB
	12	4' CF ₃	-	 -CH-COOC ₂ H ₅	
10.	13	2'NO ₂ 4'Cl	-	-CH ₂ -CH ₂ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂	
	14	2'NO ₂ 4'Cl	6 OCH ₃	 -CH-COOCH ₃	
	15	2'CF ₃ 4'Cl	-	 -CH-COO C _n H ₉	
15.	16	2'CF ₃ 4'NO ₂	6 OCH ₃	  -CH-COO CH-COOCH ₃	
	17	2'Cl 4'Cl	6 CN	-CH ₂ -COONa	
20.	18	2'Cl 4'Cl	6 I	 -CH ₂ -COONH(CH ₃) ₃	
	19	2'Cl 4'Cl	6 Cl	-C ₂ H ₄ -COOCH ₃	n _D ²⁴ 1.6059
	20	2'Cl 4'Cl	6 Cl	-CH ₂ -COOCH ₃	p.eb. 230°/ 0,01 TB

Nº	 D, E, Hal _n	 C, Hal _n	-Q-A	Constantes físicas	
5.	21	2'Cl 4'Cl	6 Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$
	22	2'Cl 4'Cl	-	-C ₂ H ₄ COOCH ₃	n _p ²³ 1,5972
10.	23	2'Cl 4'Cl	6 I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	n _p ²³ 1,6185
	24	2'Cl 4'CF ₃	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	p.eb. 140°/0,08 TB
	25	2'Cl 4'CF ₃	-	-C ₂ H ₄ COO-CH ₂ -CO-CH ₃	
15.	26	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 Cl	-CH ₂ -COOCH ₃	p.eb. 235°/0,5 TB
	27	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	p.eb. 235°/0,45 TB
	28	2'Cl 4'CF ₃	6 Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CO}(\text{NH}_3^+) \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	
20.	29	2'Cl 4'CF ₃	6 OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	p.eb. 195°/0,04 TB
	30	2'Cl 4'Cl	6 Cl	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	p.eb. 185°/0,02 TB

No	 2', 3', 4', 5', 6' O- D, E, Hal _n	 2, 4, 5, 6 S- C, Hal _n	-Q-A	Constantes físicas	
5.	31	2'Cl 4'Cl	6 Cl	-CH ₂ -CN	
	32	2'Cl 4'CF ₃	6 Cl		
	33	2'Cl 4'CF ₃	6 Cl	-CH ₂ -CH ₂ -CN	
10.	34	2'Cl 4'Cl	6 Cl		
	35	2'Cl 4'Cl	6 Cl		
15.	36	2'Cl 4'CF ₃	6 CH ₃		
	37	2'CF ₃ 4'Cl	6 Cl		
	38	2'Cl 4'Cl	6 CH ₃		
20.	39	2'NO ₂ 4'Cl	6 OCH ₃		
	40	2'Cl, 4'Cl, 5'Cl	6 Cl		
25.					

Nº	$\begin{matrix} 3' & 2' \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{O}- \\ & \\ 5' & 6' \end{matrix}$ D, E, Hal _n	$\begin{matrix} 2 & & \text{S}- \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & & 6 \\ & & \\ 4 & & 5 \end{matrix}$ G, Hal _n	-Q-A	Constantes físicas	
5.	41	2'Cl 4'CF ₃	6 CN	-CH-CH ₂ -CO-O- 	
	42	2'Cl 4'Cl, 5'CH ₃	6 Br	-CH-CH ₃ -CO-O-NH ₄ ⁺	
	43	2'Cl, 4'SO ₂ N(CH ₃) ₂	4 Cl, 6 Cl	-CH-CH ₃ -CO-O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	
10.	44	2SO ₂ CH ₃ , 4Cl	6 OCH ₃	-CH-CH ₃ -CO-NH ₂	
	45	2Br, 4Br	6 Cl	-CH-CH ₃ -CO-N 	
	:			CH ₃	

Las nuevas materias activas de la fórmula I son compuestos estables y resultan solubles en los disolventes orgánicos usuales, como alcoholes, éteres, cetonas, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, etc.

5. La preparación de agentes conformes al invento se realiza de manera ya de sí conocida por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas y/o agentes de distribución apropiados, eventualmente con adición de antiespumantes, humectantes, dispersantes y/o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de elaboración siguientes:
- 10.

Formas de elaboración

15. sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos.
20. Concentrados de materia activa dispersables en agua: Polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones, concentrados de emulsión.
25. Formas de elaboración líquidas: Soluciones.

Las concentraciones de materia activa en los agentes conformes a este invento van del 1 al 80 % en

peso y eventualmente, en el uso, pueden hallarse también en concentraciones pequeñas, como 0,05 a 1 % por ejemplo.

5. A los agentes conformes al invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias activas biocidas u otros agentes biocidas.

Los ejemplos de formulación que siguen tienen por fin explicar más detalladamente la preparación de formas de elaboración sólidas y líquidas.

10. Concentrado de emulsión

Para preparar un concentrado de emulsión al 25 % se mezclan entre sí:

- 25 partes de una materia activa de la fórmula I,
15. 5 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-
etileno y dodecibencensulfato cálcico,
15 partes de ciclohexanona y
55 partes de xileno.

20. Este concentrado puede diluírse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada, de 0,1 a 10 % por ejemplo. Tales emulsiones son aptas para combatir las plantas adventicias en las plantaciones de cultivo.

Granulado

25. Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

5. 5 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3-0,8 mm).

10. Se mezcla la sustancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve en 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío.

Polvos para aspersiones

15. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 70 % y b) un polvo para aspersiones al 10 %, se usan los ingredientes siguientes:

20. a) 70 partes de una materia activa de la fórmula I,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído 3:2:1,
10 partes de caolín y
12 partes de creta de Champagne;
25. b) 10 partes de una materia activa de la fórmula I,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfó-

nicos y formaldehído y
82 partes de caolín.

- Se aplica la materia activa indicada a las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta)
5. y a continuación se mezcla y muele con los demás ingredientes. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de 0,1 a 80 % de materia
10. activa, las cuales son aptas para combatir las plantas adventicias en los cultivos vegetales.

Pasta

Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:

15. 45 partes de una materia activa de la fórmula I,
5 partes de silicato sódico de aluminio,
14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles
20. de óxido de etileno,
2 partes de aceite para husillos,
10 partes de polietilenglicol y
23 partes de agua.

- Se mezcla íntimamente la materia activa con
25. las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se muele. Se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden formarse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Los nuevos derivados de ácido 3-fenoxi- α -feniltioalcancarboxílico de la fórmula I, así como los agentes que los contienen, presentan excelente acción selectivoherbicida contra las plantas adventicias en diversos cultivos, preferentemente de plantas monocotiledóneas, y además ejercen acción reguladora del crecimiento vegetal.

5. Un campo de aplicación especialmente preferido es la lucha selectiva contra las malas hierbas, sobre todo dicotiledóneas, en los cultivos de cereales y especialmente en el arroz.

10. Aunque las nuevas materias activas de la fórmula I son eficaces usadas tanto en preemergencia como en postemergencia, la aplicación postemergente como herbicida de contacto parece merecer la preferencia, si bien tiene asimismo interés la aplicación preemergente.

15. De preferencia las nuevas materias activas se formulan como polvos para aspersiones, al 25 % por ejemplo, o como concentrados emulgibles, al 20 % por ejemplo, y se diluyen con agua para aplicarlas en postemergencia a los cultivos de plantas.

20. Acción herbicida en la aplicación de las materias activas después de la brotación de las plantas
(postemergencia)

25. Se crían en el invernadero, a partir de las semillas plantadas en macetas, diversas plantas de cultivo

y malas hierbas hasta que llegan al estadio de las 4 a 6 hojas. Se riegan entonces las plantas con emulsiones acuosas de la materia activa (obtenidas a partir de un concentrado al 20 %, emulgible) en diversas dosificaciones. Se mantienen luego en condiciones óptimas de luz, riego, temperatura (22-25° C) y humedad del aire (50-70 % de humedad relativa) las plantas tratadas, y a los 15 días del tratamiento se procede a evaluar los ensayos.

10. En esta prueba, el compuesto n° 1 dañó intensamente todas las plantas dicotiledóneas y malas hierbas ensayadas. Los cultivos monocotiledóneos fueron respetados en la mayor parte, mientras que las malas hierbas resultaron con daños ligeros hasta medianamente intensos.

15.

Acción selectivoherbívica en el arroz, por el método de postemergencia

En el invernadero se transplantan a grandes semilleros de eternita rectangulares unas plantitas de arroz de 25 días de edad. Entre las filas de las plantas de arroz se siembran luego semillas de las plantas adventicias Echinochloa crus galli, Cyperus difformis, Ammania y Rotala, que aparecen en los cultivos de arroz. Se riegan bien los semilleros y se los mantiene a temperatura de unos 25° y con gran humedad del aire. Al cabo de 12 días, cuando las malas hierbas han crecido y alcanzan el estadio de 2 a 3 hojas, se cubre la tierra del

20.

25.

- semillero con una capa de 2,5 cm de agua. Luego se aplica entre las filas de plantas la materia activa, en forma de concentrado de emulsión, por medio de una pipeta, diluyendo y distribuyendo el concentrado de emulsión de manera que corresponda a una cantidad de aplicación en el campo de 2 y 1 kg de materia activa por hectárea. A las 4 semanas se evalúa la prueba.
- 5.

- En este ensayo, el compuesto n° 1 ha dañado gravemente las malas hierbas dicotiledóneas Ammania y Rotala y perceptiblemente la hierba Cyperus difformis. El arroz se ha mantenido indemne.
- 10.

- Los compuestos de este invento ensayados manifestaron en algunas plantas marcada acción herbicida por contacto y en muchas plantas produjeron un paro del desarrollo como síntoma de las propiedades inhibidoras del crecimiento.
- 15.

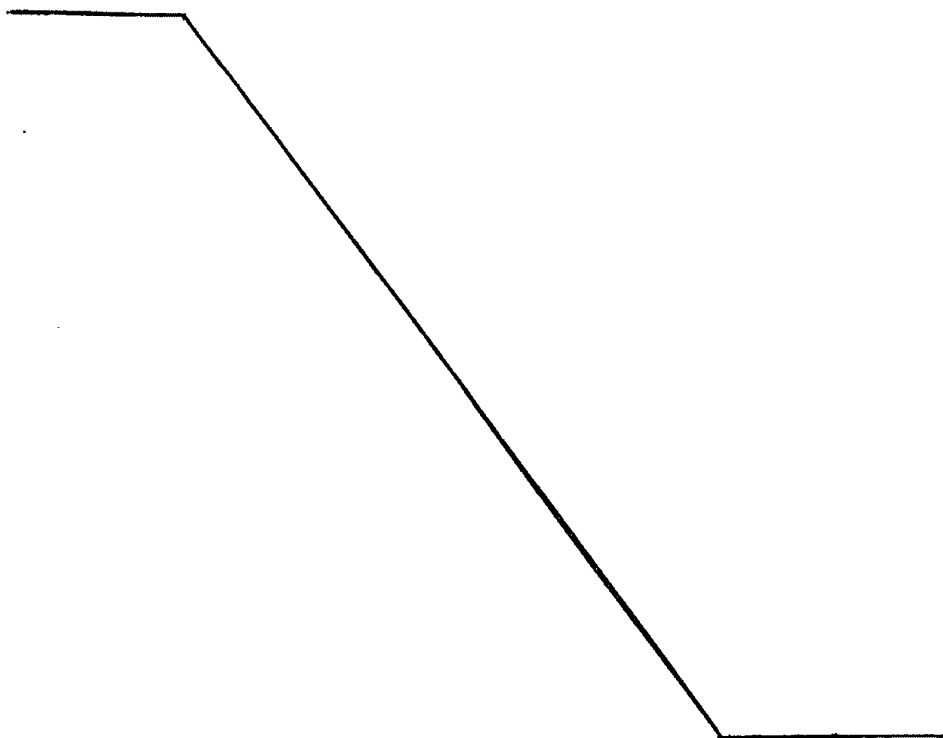
Inhibición del crecimiento en las hierbas

- Se sembraron en semilleros de plástico con mezcla de tierra, turba y arena (6:3:1) semillas de las hierbas Lolium perenne, Poa pratensis, Festuca ovina y Dactylis glomerata y se regó normalmente. Las hierbas crecidas se recortaron cada semana hasta 4 cm de altura y 40 días después de la siembra y 1 día después del último corte se rociaron con caldos de aspersión acuosos de una materia activa de la fórmula I. La cantidad de materia activa fue, según cálculo, de 5 kg de substancia activa por hectárea. A los 10 y a los 21 días de la aplicación, se juzgó el crecimiento de las hierbas.
- 20.
- 25.

Inhibición del crecimiento en los cereales

5. Se sembraron en vasos de plástico, en tierra esterilizada, trigo de verano (Triticum aestivum), cebada de verano (Hordeum vulgare) y centeno (Secale) y se criaron las plantas en el invernadero. A los 5 días de la siembra se trataron los brotes de los cereales con un caldo para aspersiones de la materia activa. La aplicación a las hojas correspondió a 6 kg de materia activa por hectárea. La evaluación se efectuó a los 21 días.

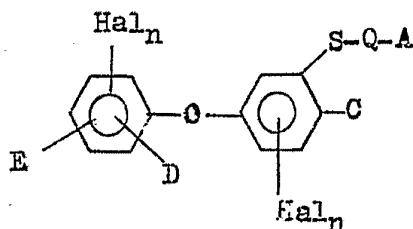
10. Las materias activas del invento produjeron una inhibición perceptible del crecimiento tanto en las hierbas como en los cereales.



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparacion de derivados de ácido fenoxi-feniltio-alcancarboxílico, de la fórmula general (I)

5.



10.

en la que

- A significa el grupo ciano o un radical -COB,
B significa un radical -O-N=CR₁R₂, -OR₃, -SR₄
o -NR₅R₆,
C significa hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo
de C₁-C₄ o alcoxilo de C₁-C₄,
D significa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro
o trifluorometilo,
E significa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro,
alquilo de C₁-C₄, alcoxilo de C₁-C₄, metil-
sulfonilo o dimetilsulfamóilo,

20.

- Hal significa halógeno,
n significa el número 0, 1 ó 2,
Q significa un puente alquilénico de C₁-C₄,
ramificado o inramificado, que puede estar

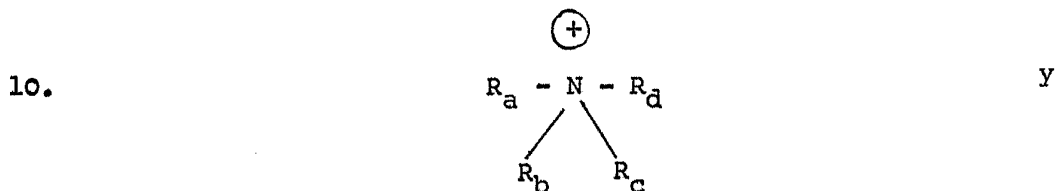
25.

insustituído o bien está sustituido por
halógeno, por alcoxilo de C₁-C₄, por alcoxi-
carbonilo de C₁-C₄ o por ciano,

R_1 y R_2 significan cada uno alquilo de C_1-C_4 o bien uno de ellos es hidrógeno,

R_3 y R_4 significan cada uno hidrógeno o el catión de una base $\frac{1}{m} M^{m\oplus}$ (donde

5. M es un catión alcalino, un catión alcali-notérreo, un catión de Fe, Cu, Zn, Mn o Ni o un radical de amonio



m atiende, como número entero 1, 2 ó 3, la valencia del catión, mientras que

15. R_a , R_b , R_c y R_d , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, bencilo o un radical alquílico de C_1-C_4 , eventualmente substituído por -OH, por $-NH_2$ o por alcoxilo de C_1-C_4 ,

20. R_3 y R_4 significan además

- un radical alquílico de C_1-C_{18} , que puede estar insubstituído o bien está substituído por halógeno, por alcoxilo de C_1-C_4 , por alquiltio de C_1-C_4 , por cicloalquilo de C_3-C_8 , por nitro o por ciano,

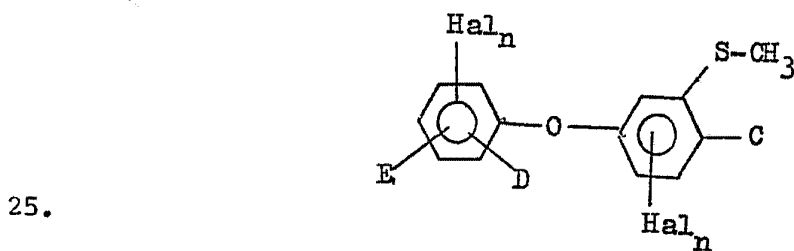
25. - un radical alquenfílico de C_3-C_{18} , que puede estar insubstituído o está substituído por halógeno,

5. - un radical alquínfilico de C_3-C_{18} ,
- un radical fenílico o bencílico, insubstituído o que puede estar substituído por halógeno, por alquilo de C_1-C_4 , por alcoxilo de C_1-C_4 , por alquiltio de C_1-C_4 , o por un grupo de ciano, nitro o trifluorometilo,

10. R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno, alquilo de C_1-C_6 (insubstituído o que puede estar substituído por alcoxilo de C_1-C_4 , por halógeno, por ciano, por hidroxilo o por alcoxilo de C_1-C_4) o bien

15. R_5 y R_6 , junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5-6 eslabones, que todavía puede contener nitrógeno, oxígeno o azufre como segundo heteroátomo y que puede estar substituído por alquilo de C_1-C_4 o por fenilo,

20. caracterizado por hacerse reaccionar de manera ya de sí conocida un éter alquiltio-difenílico de la fórmula

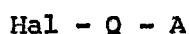


en la que

C, D, E, Hal y n

tienen el mismo significado que se les ha
dado en la fórmula I,

5. en un disolvente aprótico,¹ en presencia de una base utilizada como aceptor de ácido, con presión normal y a temperatura entre la del ambiente y el punto de ebullición de la mezcla reaccional,² con un derivado de ácido α -halocarboxílico de la fórmula



10. en la que

Hal representa un átomo de halógeno (de preferencia, cloro o bromo), mientras que
A y Q tienen el mismo significado que se les ha dado en la fórmula I.

15. 2. Procedimiento para la preparación de derivados de ácido fenoxi-feniltio-alcancarboxílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Julio de 1978

p.a.

p. p.

JAIME ISERN

~~Financiado por~~ JOSE F. NIEVO